

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-298028**

(43)Date of publication of application : **01.12.1989**

(51)Int.Cl.

C01G 49/00
// C09D 7/12

(21)Application number : **63-128706**

(71)Applicant : **TODA KOGYO CORP**

(22)Date of filing : **25.05.1988**

(72)Inventor : **NAKAMURA TATSUYA**

(54) ILLUMENITE POWDER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a well-balanced particle size distribution and to improve dispersibility, work efficiency and heat resistance by hydrothermally treating an alkaline $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspension contg. Ti (III).

CONSTITUTION: An alkaline $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspension of 8.0-10.0pH contg. Ti (III) (e.g., TiCl_3), Fe (II) (e.g., FeSO_4) and alkali (e.g., Na_2CO_3) is hydrothermally treated at 200-300°C in an autoclave and the resulting black precipitate is separated by filtration, washed and dried to obtain illumenite powder consisting of separate particles having 0.05-2.0 μm average particle size and a well-balanced particle size distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-298028

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)12月1日
C 01 G 49/00 A-7202-4G
// C 09 D 7/12 P S K 6944-4J
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 イルメナイト粒子粉末及びその製造法

⑮特 願 昭63-128706

⑯出 願 昭63(1988)5月25日

⑰発明者 中 村 龍 哉 広島県広島市安佐北区落合南7丁目12-8-3

⑱出 願 人 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

イルメナイト粒子粉末及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 平均径0.05～2.0 μ mであって、粒子が1個1個バラバラであり且つ粒度が均質な FeTiO_3 粒子からなるイルメナイト粒子粉末。
- (2) TiO_2 を含むpH 8.0～10.0のアルカリ性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 懸濁液を200～300℃の温度範囲で水熱処理することにより平均径0.05～2.0 μ mであって、粒子が1個1個バラバラであり且つ粒度が均質な FeTiO_3 粒子を生成させることを特徴とするイルメナイト粒子粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、平均径0.05～2.0 μ mであって、粒子が1個1個バラバラであり且つ粒度が均質な FeTiO_3 粒子からなるイルメナイト粒子粉末及びその製造法に関するものである。

その主な用途は、塗料用、トナー用黒色顔料粉

末である。

(従来の技術)

近時、省エネルギー時代における作業能率の向上並びに塗膜物性の改良という観点から、塗料の製造に際して顔料粒子粉末のビヒクル中での分散性、作業性及び耐熱性の向上が益々要求されている。

分散性及び作業性の向上のためには、顔料粒子粉末として適度な粒度を有し、且つ、粒子が1個1個バラバラであり、しかも、粒度が均齊であることが必要である。

耐熱性について言えば、近年、複写機器の普及に伴って、需要が増大している現像用トナーは、その製造工程において150℃以上の高温となる為、現像用トナーの着色剤として用いられる顔料粒子粉末は、150℃以上の温度においても色彩が安定していることが必要である。

従来、黒色顔料粒子粉末としてマグネタイト粒子粉末、カーボンブラック粒子粉末が広く一般に使用されている。

また、黒色粒子粉末としてイルメナイト粒子粉末が知られている。イルメナイト粒子粉末は、天然に産出するものと合成されるものがあり、合成法としては、例えば、ジャーナル オブ フィジカル ソサイエティ オブ ジャパン (Journal of Physical Society of Japan) 第11巻第5号

(1956年)の第497頁に記載されている通り、 Fe_2O_3 、 TiO_2 及び鉄粉を混合、成型し、次いで真空管 (10^{-4}mmHg) 中、 1350°C で焼成後、室温まで冷却して粉碎することにより得られている。

(発明が解決しようとする問題点)

分散性、作業性及び耐熱性に優れた黒色顔料粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、上述した通りの公知のマグネタイト粒子粉末は、平均径 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の粒状又は立方状粒子であり、水溶液中から生成する為粒子が1個1個バラバラであり、且つ、粒度が均斉ではあるが、磁性を有する為粒子相互間で再凝集が生じやすいものであるという欠点があった。また、マグネタイト粒子粉末は、 150°C 以上の温度でマグヘ

マイトに変態して黒色から茶褐色に変色し耐熱性に問題があった。

また、公知のカーボンブラックは、耐熱性に優れてはいるが、 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 程度の超微細粒子でありかさ高い粉末である為取り扱いが困難で作業性が悪いものである。また、発ガン性等の安全、衛生面からの問題点も指摘されている。

一方、黒色粒子粉末であるイルメナイト粒子粉末は、非磁性である為再凝集を生起することがなく、また、耐熱性に優れてはいるが、天然に産出するものは粒度が不均斉であって、板状、塊状及び粒状等の粒子が混在した不定形粒子粉末であり、また、特に、赤色ヘマタイトを数重量%程度含有していることによって暗褐色を呈するものであり、合成法によるものは、高温加熱焼成後粉碎する為、粒子相互間で焼結を生起しており、且つ、粒度が不均斉な不定形粒子粉末である。

そこで、黒色顔料粒子粉末として使用できる粒子相互間の焼結がなく1個1個がバラバラであり、且つ、粒度が均斉な合成イルメナイト粒子粉末が

強く要求されている。

(問題を解決する為の手段)

本発明者は、高温加熱焼成及び粉碎工程を経ることなく、合成イルメナイト粒子粉末を得るべく種々検討した結果、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、平均径 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であって、粒子が1個1個バラバラであり且つ粒度が均斉な FeTiO_3 粒子からなるイルメナイト粒子粉末及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び $\text{Ti}(\text{OH})_3$ を含む $\text{pH } 8.0 \sim 10.0$ のアルカリ性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 懸濁液を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で水熱処理することにより平均径 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であって、粒子が1個1個バラバラであり且つ粒度が均斉な FeTiO_3 粒子を生成させることからなるイルメナイト粒子粉末の製造法である。

(作用)

先ず、本発明において最も重要な点は、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ を含む $\text{pH } 8.0 \sim 10.0$ のアルカリ性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 懸濁液を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で水熱処理した場合には、水溶液中から直接 FeTiO_3 粒子を生成させることができるという事実である。

本発明に係るイルメナイト粒子粉末は、平均径 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の黒色粒子粉末であり、反応 pH によって粒子形態が異なった粒子が生成する。即ち、 $\text{pH } 8.0 \sim 8.5$ においては粒状形態の粒子のみが、 $\text{pH } 8.5 \sim 10.0$ においては板状形態の粒子のみが生成する。

本発明に係るイルメナイト粒子粉末は、一般式 FeTiO_3 で示される通り、 Ti が4価であるにもかかわらず後出実施例及び比較例に示す通り、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ を使用した場合には、 FeTiO_3 は生成せず、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ を使用した場合にのみ FeTiO_3 が生成する。

本発明者は、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ を使用した場合にのみ FeTiO_3 が生成する理由について、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ は強還元剤であり、高温の水溶液中において $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の酸化を防止すると共に、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ が溶存酸素等により選択的に酸化されて $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が徐々に供給される為、価数の差が大きい場合には共沈が生じにくいという技術常識にもかかわらず、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と $\text{Ti}(\text{OH})_3$ の共沈が可能となったことによるものと考えている。

次に、本発明実施にあたっの諸条件について

述べる。

本発明におけるFe(OH)としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄等を使用することができる。

本発明におけるTi(OH)としては、三塩化チタン等を使用することができる。

本発明におけるアルカリとしては、炭酸ナトリウム、アンモニウム水、水酸化ナトリウム等を用いることができ、炭酸ナトリウム、アンモニア水が好ましい。

本発明における反応pHは、8.0~10.0である。8.0以下の場合には、Fe(OH)が沈殿することなく溶解し、アナターゼ型酸化チタン(TiO_2)粒子が単独で生成沈殿する。10.0以上である場合には、Fe(OH)とTi(OH)が共沈せずマグネタイト粒子とイルメナイトとの混合物が生成する。

本発明における反応温度は、200~300℃である。200℃以下である場合には、イルメナイト粒子中にマグネタイト粒子やアナターゼ型酸化チタン(TiO_2)が混在する。300℃以上である場合にもイルメナイト粒子の生成は可能であるが、装

バラバラで粒度が均質な粒子であった。図1中、ピークAはイルメナイトである。

実施例2

FeSO_4 0.2 mol、 TiCl_3 0.2 molと Na_2CO_3 0.75 molとを混合して全容量を300mlとしたpH 9.5のアルカリ性Fe(OH)₃懸濁液をオートクレープに投入した後、250℃まで加熱し、機械的に攪拌しつつこの温度に5時間保持し、黒色沈殿を生成させた。室温まで冷却後、黒色沈殿を常法により伊別、水洗、乾燥した。

この黒色粒子粉末は、図3に示すX線回折図及びネール点を評価した結果、 FeTiO_3 であり、電子顕微鏡観察の結果、平均径2.0 μm の板状粒子であり、粒子が1個1個バラバラで粒度が均質な粒子であった。

比較例1

TiCl_3 の代わりに TiCl_4 を用いた以外は、実施例2と同様にして黒色沈殿を生成させた。室温まで冷却後、黒色沈殿を常法により伊別、水洗、乾燥した。

置の安全性等を考慮した場合、温度の上限は300℃である。

(実施例)

次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の平均径は電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

実施例1

FeSO_4 0.2 mol、 TiCl_3 0.2 molと Na_2CO_3 0.55 molとを混合して全容量を300mlとしたpH 8.3のアルカリ性Fe(OH)₃懸濁液をオートクレープに投入した後、200℃まで加熱し、機械的に攪拌しつつこの温度に5時間保持し、黒色沈殿を生成させた。室温まで冷却後、黒色沈殿を常法により伊別、水洗、乾燥した。

この黒色粒子粉末は、図1に示すX線回折図及びネール点を評価した結果、 FeTiO_3 であり、図2に示す電子顕微鏡写真($\times 50000$)に示す通り、平均径0.08 μm の粒状粒子であり、粒子が1個1個

この黒色粒子粉末は、図4に示すX線回折図に示す通り、マグネタイト中に酸化チタンが混在した混合粒子粉末であった。図4中、ピークBはマグネタイト、ピークCは酸化チタンである。

比較例2

Na_2CO_3 0.75 molの代わりにNaOH 3.0 molを用いてpH12のアルカリ性Fe(OH)₃懸濁液とした以外は、実施例2と同様にして黒色沈殿を生成させた。室温まで冷却後、黒色沈殿を常法により伊別、水洗、乾燥した。

この黒色粒子粉末は、図5に示すX線回折図に示す通り、マグネタイト中に少量のイルメナイトが混在した混合粒子粉末であった。図5中、ピークAはイルメナイト、ピークBはマグネタイトである。

比較例3

Na_2CO_3 0.75 molの代わりにNaOH 0.4 molを用いてpH 7.0のアルカリ性Fe(OH)₃懸濁液とした以外は、実施例2と同様にして黒色沈殿を生成させた。室温まで冷却後、黒色沈殿を常法により伊別、

水洗、乾燥した。

この粒子粉末は、図6に示すX線回折図に示す通り、酸化チタンのピークのみが認められた。図6中、ピークCは酸化チタンである。

比較例4

反応温度180℃とした以外は、実施例2と同様にして黒色沈澱を生成させた。室温まで冷却後、黒色沈澱を常法により分別、水洗、乾燥した。

この粒子粉末は、図7に示すX線回折図に示す通り、イルメナイト粒子中にマグネタイト粒子や酸化チタンが混在した混合粒子粉末であった。図7中、ピークAはイルメナイト、ピークBはマグネタイト、ピークCは酸化チタンである。

(発明の効果)

本発明に係るイルメナイト粒子粉末は、前出実施例に示した通り、水溶液中から直接生成させることができることに起因して粒子が1個1個バラバラであり、且つ、粒度が均斉である為ビヒクル中又は樹脂中での分散性に優れ、また、平均径0.05～2.0 μ mの粒子である為作業性に優れ、しか

も、耐熱性に優れた粒子であるから、塗料用、トナー用黒色顔料粒子粉末として好適である。

また、本発明に係るイルメナイト粒子粉末は、周知の通り、硬度5～6程度を有するものであるから、研磨剤としての使用も期待される。

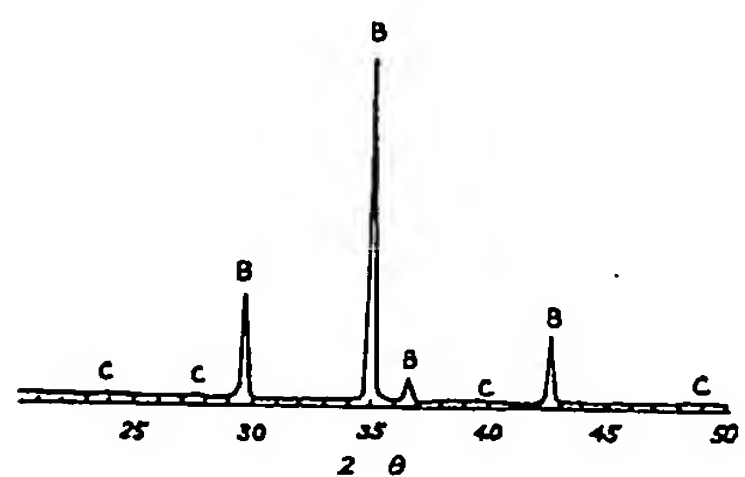
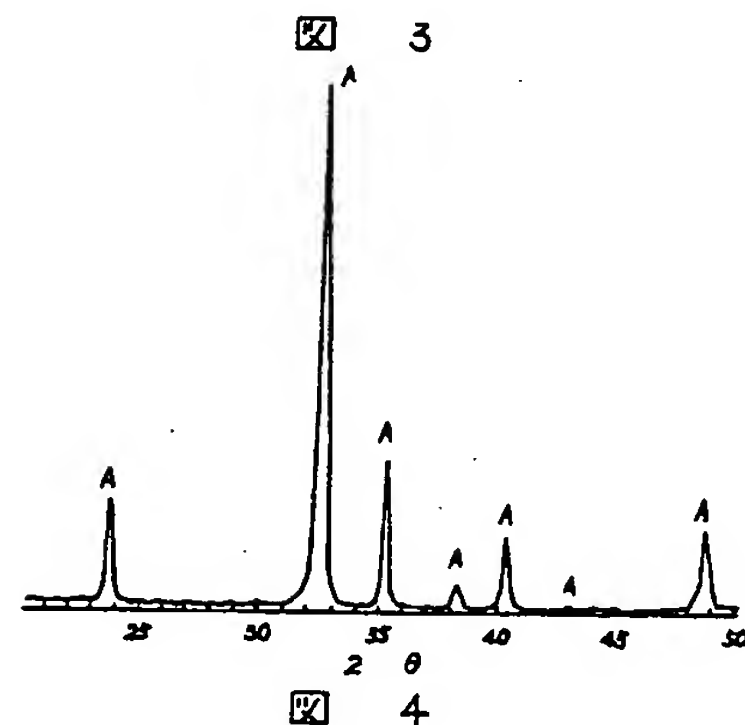
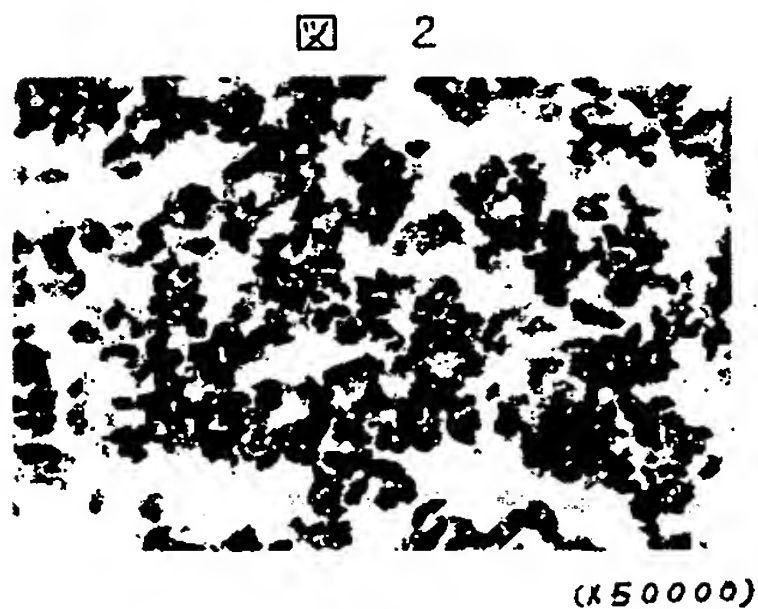
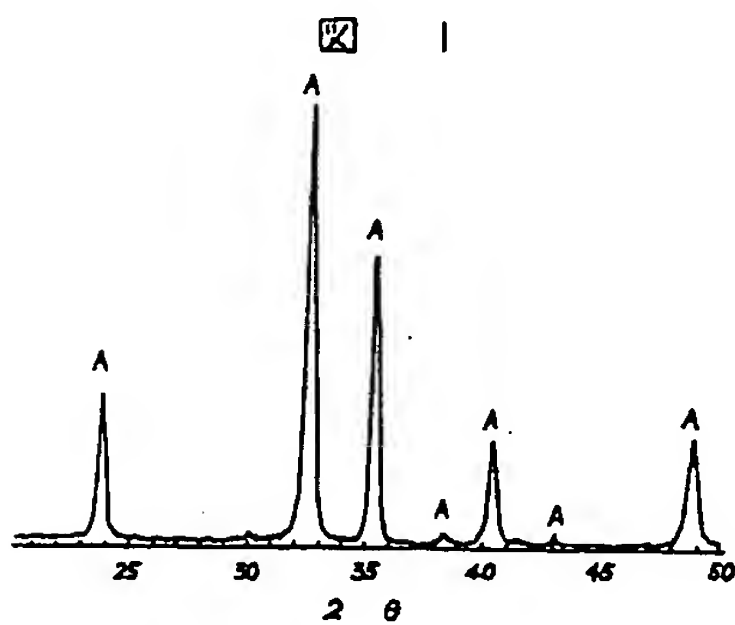
4. 図面の簡単な説明

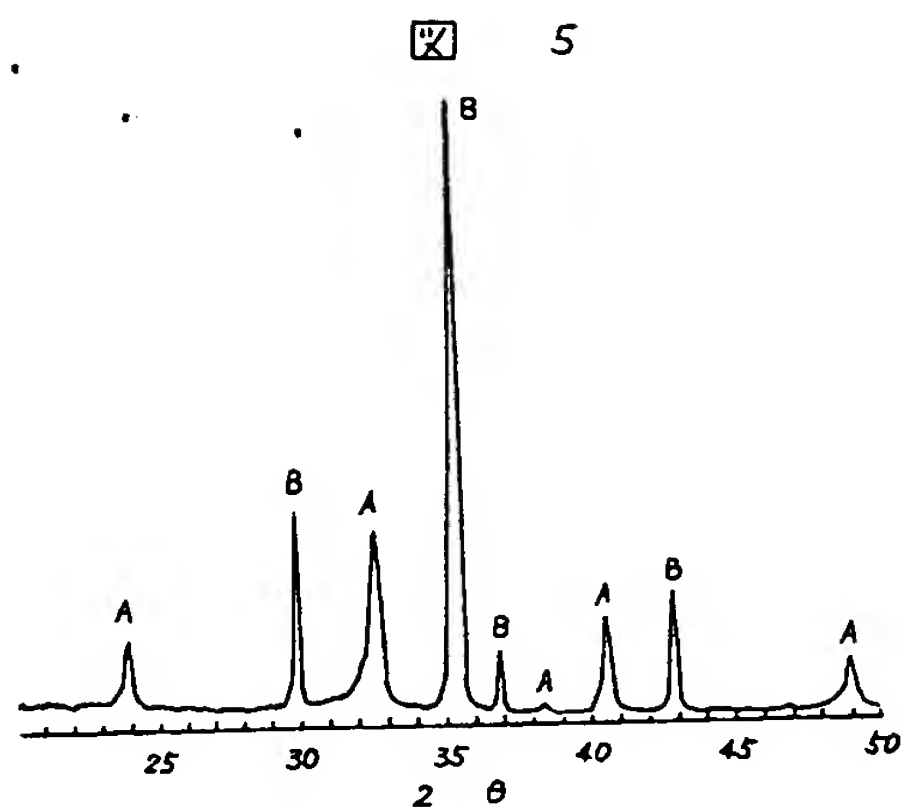
図1及び図3乃至図7は、いずれもX線回折図であり、それぞれ実施例1、実施例2及び比較例1乃至比較例4で得られた粒子粉末である。

図2は電子顕微鏡写真($\times 50000$)であり、実施例1で得られた粒状イルメナイト粒子粉末である。

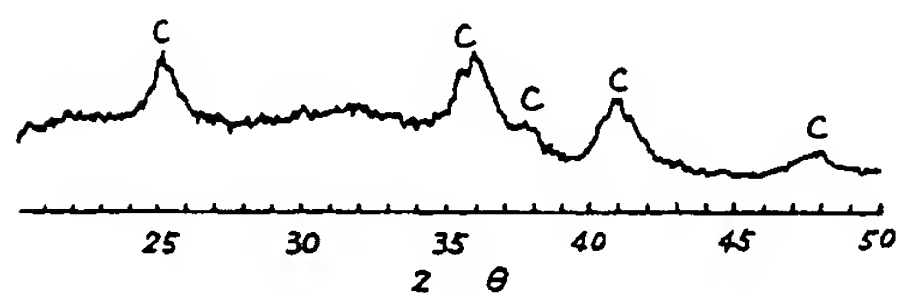
特許出願人

戸田工業株式会社





6



7

